

OXIDE MAGNETIC THIN FILM

BEST AVAILABLE COPY

Publication number: JP62204505

Publication date: 1987-09-09

Inventor: IWASAKI HIROSHI; MATSUDA HIDEKI; KANEKO
MASAHICO; ASO KOICHI

Applicant: SONY CORP

Classification:

- International: C23C14/08; G11B11/10; H01F10/20; C23C14/08;
G11B11/00; H01F10/10; (IPC1-7): C23C14/08;
G11B11/10; H01F10/20

- european:

Application number: JP19860047774 19860305

Priority number(s): JP19860047774 19860305

Report a data error here

Abstract of JP62204505

PURPOSE: To provide an oxide magnetic thin film which can be simply controlled in its crystal orientation with excellent crystal orientation property by forming a wustite phase thin film and a spinel phase ferrite thin film formed on the wustite phase film. **CONSTITUTION:** After a wustite phase thin film of predetermined orientation is grown under a suitable sputtering condition, the condition is altered to grow a spinel phase ferrite thin film. The coating method of the thin films employs, in addition to a sputtering method, various vacuum thin film forming technique. Of them, a reactive sputtering is preferable. That is, according to the reactive sputtering, when the mixture ratio of gases is varied, various magnetic thin films having different compositions and crystal orientations are formed, and the wustite phase thin film, spinel phase ferrite thin film or amorphous phase thin film is formed by changing an applying power, Ar gas pressure, gas flow rate, oxygen ratio, substrate temperature and bias voltage.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

T-9435

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-204505

⑬ Int. Cl. 4

H 01 F 10/20
C 23 C 14/08
G 11 B 11/10

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月9日

7354-5E
8520-4K
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑭ 発明の名称 酸化物磁性薄膜

⑭ 特願 昭61-47774

⑭ 出願 昭61(1986)3月5日

| | | | | |
|-------|----------|-----|-------------------|----------|
| ⑭ 発明者 | 岩崎 峰 | 洋 | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 | ソニー株式会社内 |
| ⑭ 発明者 | 松田 秀樹 | | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 | ソニー株式会社内 |
| ⑭ 発明者 | 金子 正彦 | | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 | ソニー株式会社内 |
| ⑭ 発明者 | 阿蘇 興一 | | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 | ソニー株式会社内 |
| ⑭ 出願人 | ソニー株式会社 | | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 | |
| ⑭ 代理人 | 弁理士 小池 晃 | 外1名 | | |

明細書

特できる酸化物磁性薄膜を提供するものである。

1. 発明の名称

酸化物磁性薄膜

2. 特許請求の範囲

ウスクイト相薄膜とこの上に形成されたスピネル相フェライト薄膜よりなる酸化物磁性薄膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、例えば光磁気記録媒体に用いて好適な酸化物磁性薄膜に関するものである。

〔発明の概要〕

本発明は、例えば光磁気記録媒体に好適な酸化物磁性薄膜において、

上記酸化物磁性薄膜をウスクイト相薄膜とこの上に逐次的に形成されるスピネル相フェライト薄膜との2層構造とすることにより、

結晶配向性に優れ、しかも結晶配向が簡単に制

〔従来の技術〕

近年、磁気記録の分野においては、情報信号の高密度記録化が進んでおり、これに対応して半導体レーザ光を使って光磁気記録を行う、いわゆる光磁気記録方式が開発され注目されている。この光磁気記録方式はスポット径が極めて小さい(1 μm程度)半導体レーザ光を用いて情報信号を記録しているので記録密度を大幅に向上できる。

この光磁気記録方式により情報信号の記録を行うには、記録層として磁性層を設けた光磁気記録媒体に半導体レーザ光を照射し、前記磁性薄膜のキュリー温度または相変温度近傍の温度変化に対応した抗磁力の急激な特性変化を利用して、すなわち、前記磁性薄膜の記録したい部分にレーザ光を照射しキュリー温度近くまで温度を上げるとともに、磁化させたい方向に磁界をかけておき磁化の向きを反転させて記録する。

また、このようにして反転記録された信号の算

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-204505(2)

生には光電気効果を利用している。すなわち、直線偏光の光が磁場から反射したとき、磁化の向きによって偏光面が回転するという原理（いわゆる Kerr効果）を利用し、この回転を検光子を通して光の強度として読み取り、磁性薄膜に書き込まれた記録信号を再生している。

このような半導体レーザ光を用いて記録・再生するには、上記磁性薄膜が適性なキュリー温度及び抗磁力を有していることが必要である。すなわち、上記キュリー温度が高過ぎると半導体レーザ光による記録が困難となり、逆に低過ぎると記録信号が再生時のレーザ光反射により不安定となり再生特性の劣化をもたらす。したがって、上記キュリー温度は100～350℃の範囲内が好ましい。また、上記抗磁力が高いと記録時の磁化反転に必要なレーザ出力や外部磁界が大きくなり好ましくなく、あまり低いと記録信号が不安定となり消失する虞れがあり、この抗磁力は300～600エルステッドの範囲内が好ましい。

このような諸要素を有する磁性薄膜の材料とし

て、従来より鈷基金属と遷移金属との非晶質合金よりなるものが知られている。ところが、この非晶質合金磁性薄膜は、酸化腐食し易く（特に遷移金属成分）、経時とともに磁性薄膜の磁気光学特性が劣化するという欠点がある。

かかる状況から、上記光磁気記録媒体の磁性薄膜として、Cdスピニル型鉄酸化物のFe原子の一部をある種の金属で置換した酸化物磁性薄膜が良好であることが報告されている。上記酸化物磁性薄膜は、それ自体が酸化物であるので上述の酸化腐食の虞れがなく、しかもキュリー温度や抗磁力が上記適性範囲内にあり、次世代の光磁気記録媒体の磁性薄膜として注目されている。

【発明が解決しようとする問題点】

ところで、光磁気記録媒体に要求される垂直磁化膜を得るには、この酸化物磁性薄膜の結晶配向が重要であり、結晶配向が一方的に偏りかつ磁化方向が基板面に対して垂直方向である必要がある。

しかし、上述の結晶配向をもった酸化物磁性薄

膜を直接基板上にスパッタリングで作製しようとすると、スパッタ条件によって結晶の配向が大きく左右されてしまい、上述の要求を満たす酸化物磁性薄膜が得られない。

かかる状況から、結晶配向を制御する目的で、基板として適当な結晶配向を有する結晶質基板や、あるいは基板に下地膜（例えばZnO膜）を被覆した複合基板を用いる方法が採用されている。しかし、前者では結晶質基板が高価であるという欠点があり、後者では下地膜を形成するために、酸化物磁性薄膜形成用ターゲットとは別のターゲットが必要であって製造工程が複雑となってしまうという欠点がある。

そこで、本発明は上述の欠点に鑑みて提高されたものであり、結晶配向性に優れ、しかも結晶配向が簡単に制御できる酸化物磁性薄膜を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明者は上述の目的を達成せんものと謀意

研究を盡ねた結果、ウスタイト相薄膜はスパッタリング条件を適宜設定すれば容易に結晶配向性に優れたものが得られること、このウスタイト相薄膜上に形成されるスピニル相フェライト薄膜の結晶配向は上記ウスタイト相薄膜の結晶配向に従って良好なものとなることを見出し、本発明を完成するに至った。このように本発明の酸化物磁性薄膜は、ウスタイト相薄膜とこの上に形成されたスピニル相フェライト薄膜よりなることを特徴とするものである。

ここで、本発明の酸化物磁性薄膜を作製するには、先ず、適切なスパッタリング条件で所定配向のウスタイト相薄膜を成長させた後、スパッタリング条件を変えてスピニル相フェライト薄膜を成長させらるだけで良い。

したがって、ウスタイト相薄膜及びスピニル相フェライト薄膜は、同一のターゲットを用いてスパッタリングすれば良いので、従来のように2種類のターゲットを使う必要がなく生産性の点で極めて有利である。

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-204505(3)

なお、上記各薄膜の被覆方法には、スパッタリング法の他、種々の真空薄膜形成技術が採用される。中でも反応性スパッタリングが好適である。すなわち、反応性スパッタリングよれば、放電ガスのArガス中に活性ガスとして酸素を混合し、この混合比を変えると組成や結晶配向の異なる種々の磁性薄膜が形成される。また、反応性スパッタリング法にあっては、スパッタリング条件すなわち投入電力、Arガス圧、ガスの放電、酸素分率、基板温度、バイアス電圧を変えることにより、ウスタイト相薄膜、スピニル相フェライト薄膜あるいは非晶質相薄膜等が形成できる。

ここで、上記スピニル相フェライト薄膜としては、一般式、

$Co_{1-x}M_xO_2$
(但し、M = Mn, Ni, Ti, Zn, Al, Ba, Cr, Cu, Mg, Rh, Y, Ga, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sm, Eu, Tb, Gd, 0.4 \leq x \leq 1.4)

で示すものが適用される。

このようにして、スピニル相フェライトの結晶配列が制御された酸化物磁性薄膜を有する光磁気

記録媒体が得られる。ここで、基板の材料としては、アルミニウム等の耐熱性金属、石英ガラス、サファイヤ、リチウムタンタルート、結晶化透明ガラス、バイレックスガラス、单結晶シリコン、透明セラミック材(例えば Al_2O_3 , $Al_2O_3 - MgO$, $MgO - LiF$, $Y_2O_3 - LiF$, BaO , $ZrO_2 - Y_2O_3$, $ThO_2 - CeO_2$ 等)、無機シリコン材等の無機材料、あるいはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエスチル樹脂等の硬質有機材料が使用できる。

【作用】

スピニル相フェライト薄膜の結晶構造は、第4図に示すように、酸素イオン(21)の立方最密充填構造の間隙にイオン半径が酸素イオン(21)の半分程度の金属イオン(22)が分散されたもので、これら金属イオン(22)は酸素イオン格子の4面体位置と8面体位置を規則的配置されている。つまり、4面体位置に F^{3+} が、8面体位置に F^{3+} と M^{3+} が、それぞれ入る。したがって、1の酸素イオ

ン(21)から(100)軸方向に並ぶイオンをたどると、金属イオン(22)が1層おきに8面体位置から抜け、4面体位置に移った配列となる。

一方、ウスタイト相薄膜の結晶構造は、第5図に示すように、立方晶構造であり、酸素イオン(21)の立方最密充填構造の間隙のうち全の8面体位置に金属イオン(22)が配置される。したがって、1の酸素イオン(21)から(100)軸方向に並ぶイオンをたどると、金属イオン(22)と酸素イオン(21)とが交互に配列される。

このため、スピニル相フェライト薄膜の格子定数a₁は、ウスタイト相薄膜の格子定数a₂の略2倍の値となる。例えば、 $F^{3+}O$ (スピニル相フェライト薄膜)と Fe_2O_3 (ウスタイト相薄膜)では $(a_1/a_2) = 1.949$ 、 $CaFe_2O_4$ (スピニル相フェライト薄膜)と Ca_2O_3 (ウスタイト相薄膜)では、 $(a_1/a_2) = 1.970$ となっている。したがって、酸素イオンについてみれば、スピニル相フェライト薄膜もウスタイト相薄膜も殆ど同じ格子を有しているといえる。なお、

この数値はASTM (American Society for Testing Materials) カードによるものである。

上述したように、スピニル相フェライト薄膜とウスタイト相薄膜とでは、その結晶構造が極めて類似しているので、特定配向のウスタイト相薄膜上に成長するスピニル相フェライト薄膜の結晶性やその配向性が効果的に制御されるものと考えられる。

【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

(1) スパッタリング条件と薄膜の結晶配向

$Co_{1-x}M_xO_2$ (Fe_2O_3)の組成をもつ直径7.5 mmの合金ターゲットを用い、高周波マグネットロボット式スパッタリング装置のチャンバー内にAr番号O₂ガスを導入して反応性スパッタリングを行った。基板としては、厚さ0.5 mmの石英ガラス板

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-204505(4)

を用い、水冷したステンレス板に取付けて成長を行った。そして、スペッタリング時の投入電力を300W、ガス流量を20cc/minとし、チャンバー内圧力及び供給ガスのO₂分率を各々第1表のように変え、30分間スペッタリングを行い酸化物磁性薄膜を得た。

次いで、これら各サンプルに対して、結晶性及び配向性を調べた。結果を第1表に示す。なお、相及び配向はX線ディフラクトメーター (Co-K α 線) で面間隔を測定して決定した。

第1表

| サンプル | チャンバー内圧力 (mTorr) | O ₂ 分率 (%) | 結晶性 |
|------|------------------|-----------------------|----------------|
| A | 1.0 | 3.85 | 非晶質相 |
| B | 2.0 | 3.50 | 非晶質相 |
| C | 1.0 | 3.50 | (111) 配向ウスタイト相 |
| D | 2.0 | 2.85 | ↑↑↑ 配向スピネル相 |
| E | 2.0 | 2.50 | ↑↑↑ 配向スピネル相 |
| F | 2.0 | 2.15 | (100) 配向ウスタイト相 |

(以下余白)

この面折スペクトルから明らかのように、下地膜として(111)配向ウスタイト相薄膜を形成することにより、この下地膜上に形成される磁性薄膜は下地膜であるウスタイト相薄膜の配向に制御され、結晶性に優れた(222)配向スピネル相フェライト薄膜が得られた。

このように(111)配向ウスタイト相薄膜を下地膜とすることにより、ランダム配向スピネル相の(311)及び(400)面の配向が抑えられ、ピーク強度の極めて大きな(222)配向スピネル相フェライト薄膜を有する酸化物磁性薄膜となる。したがって、この酸化物磁性薄膜は光磁気記録媒体の磁性薄膜として好適なものとなる。

また、本発明によれば、比較的容易に得られるウスタイト相薄膜によってスピネル相フェライト薄膜の結晶配向を制御し、しかも同一のターゲットからスペッタリング条件のみを変えることにより、所定の結晶配向を有するスピネル相フェライト薄膜を形成しているので、生産性の点でも極めて有利である。

第1表より明らかのように、上述のスペッタリング条件内では、所定配向のスピネル相フェライト薄膜は得られなかった。なお、サンプルC及びサンプルEのX線回折スペクトルをそれぞれ第2図及び第3図に示す。

これらX線回折スペクトルから、得られるウスタイト相薄膜は結晶配向の良好なものであるが、スピネル相フェライト薄膜は(311),(222),(400)の3種のピークを有し、余り配向性が良いものでないことがわかった。

(b) スピネル相薄膜の配向制御

先ず、サンプルBの条件で5分間反応性スペッタリングを施し(111)配向ウスタイト相薄膜を60nm成長させた後、高周波放電を維持したまま、このウスタイト相薄膜上にサンプルEの条件で2.5分間反応性スペッタリングを施しスピネル相フェライト薄膜を500nmさせ、サンプルG(酸化物磁性薄膜)を得た。このサンプルGのX線回折スペクトルを第1図に示す。

(発明の効果)

以上の説明からも明らかのように、本発明においては、容易に結晶配向が制御できるウスタイト相薄膜を下地膜とし、この下地膜上に条件のみを変えて反応性スペッタリングを施すことによりスピネル相フェライト薄膜を形成しているので、ウスタイト相薄膜の配向性に基づいてスピネル相フェライト薄膜の結晶配向性を大幅に改善することが可能となる。この場合、ウスタイト相薄膜及びスピネル相フェライト薄膜は同一のターゲットにより作製されるので、生産性の点で極めて有利なものとなる。

したがって、この酸化物磁性薄膜は光磁気記録媒体の磁性薄膜として好適なものとなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は(111)配向ウスタイト相薄膜上に形成したスピネル相フェライト薄膜のX線回折スペクトルであり、第2図は(111)配向ウスタイト相。

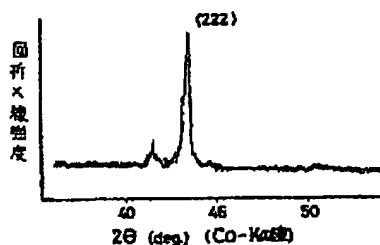
BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-204505(5)

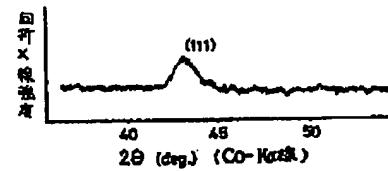
図1
該のX線回折スペクトル、第3図はラングム配向
スピネル相フェライト薄膜のX線回折スペクトル
である。

第4図はスピネル相フェライト薄膜における(100)
鈷イオン配列の模式図であり、第5図はウス
タイト相薄膜における(100)鈷イオン配列の模式
図である。

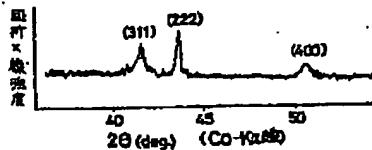
特許出願人 ソニー株式会社
代理人 弁理士 小池晃
岡田村栄一



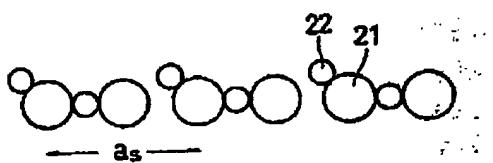
第1図



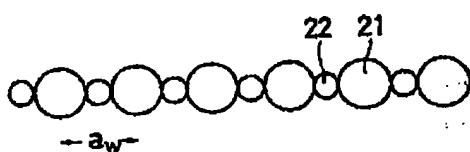
第2図



第3図



第4図



第5図

手続書類正本 (自発)

昭和60年4月15日

特許庁長官 宇賀道郎殿

1. 事件の表示

昭和51年 特許願 第47774号

2. 発明の名称

酸化物磁性薄膜

3. 指正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

名称 (218) ソニー株式会社

代表者 大賀典雄

4. 代理人

住所 ④105 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号
第11森ビル11 取03(50B)8266 問
氏名 (6773) 弁理士 小池晃(位1名)

5. 指正命令の日付

自発

6. 指正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」及び「図面の
簡単な説明」の欄

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-204505(6)

7. 指正の内容

(7-1)

明細書第4頁第7行目に「C。スピネル型鉄酸化物」とある記載を「C。フェライト」と補正する。

(7-2)

明細書第7頁第13行目から同頁第18行目に亘って「ここで、・・・適用される。」とある記載を下記の如く補正する。

「ここで、上記スピネル相フェライト薄膜としては、一層式、

$Ni_x Ni_y Fe_{2-x-y} O_z$

〔但し、NiはCo, Mn, Ni, Mg, Cu, □ (□は陽イオン空孔)を、YはTi, Zr, Al, Sn, Cr, Rh, V, Ge, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sm, Ba, Tb, Gdをそれぞれ表し、 $0 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 \leq y \leq 1.1$ である。〕

で示すものが適用される。」

(7-3)

明細書第8頁第3行目から同頁第4行目に亘って「結晶化透明ガラス」とある記載を「結晶化ガ

ラス」と補正する。

(7-4)

明細書第8頁第13行目から第8頁第20行目に亘って「スピネル相フェライト薄膜の結晶構造は、・・・それぞれ入る。」とある記載を下記の如く補正する。

「スピネル相フェライトの結晶構造は、酸素イオン(21) (第4回参照) の立方最密充填構造の間隙にイオン半径が酸素イオン(21)の半分程度の金属イオン(22)が分散されたもので、されど金属イオン(22)は酸素イオン格子がつくる八面体位置と8.面体位置に規則的配位される。例えばC。フェライトにおいては、八面体位置にFe³⁺が、8面体位置にFe²⁺とCr³⁺が、それぞれ入る。」

(7-5)

明細書第13頁第15行目に「ウスクイト相薄膜」とある記載を「配向ウスクイト相薄膜」と補正する。

(7-6)

明細書第14頁第18行目から第15頁第1行

目に亘って「第1図は・・・である。」とある記載を下記の如く補正する。

「第1図は(111) 配向ウスクイト相薄膜上に形成したスピネル相フェライト薄膜のX線回折パターンであり、第2図は(111) 配向ウスクイト相薄膜のX線回折パターン、第3図はランダム配向スピネル相フェライト薄膜のX線回折パターンである。

第4図はスピネル相における(100) 軸に沿ったイオン配列の模式図であり、第5図はウスクイト相における(100) 軸に沿ったイオン配列の模式図である。」

(以上)